

ПОЛИКАРПОВА Юлия Сергеевна

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ КАДМИЯ И СВИНЦА (II)
С ТИОМОЧЕВИНОЙ, СОСТАВ И СВОЙСТВА ГИДРОХИМИЧЕСКИ
ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS И $Cd_xPb_{1-x}S$ НА ПОРИСТОМ СТЕКЛЕ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург

2006

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии в ГОУ ВПО Уральского государственного технического университета – УПИ, кафедре химии Нижнетагильской государственной социально-педагогической академии.

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Марков Вячеслав Филиппович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Поляков Евгений Валентинович,

кандидат химических наук, доцент
Анимица Ирина Евгеньевна

Ведущая организация: Казанский государственный
технологический университет

Защита состоится _____ 2006 г. в _____ ч. на заседании диссертационного совета К 212.286.02 по присуждению ученой степени кандидата химических и кандидата физико-математических наук при Уральском государственном университете им. А.М. Горького по адресу: 620083, г. Екатеринбург, К-83, ул. Ленина, 51, к. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Автореферат разослан «___» _____ 200_г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент

Подкорытов А.Л.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Образование поверхностных комплексных соединений играет важную роль в процессах разделения и очистки газовых и жидких смесей, хроматографии, катализе, а также в образовании центров нуклеации и последующем росте пленок полупроводниковых материалов. Большой интерес для теории и практики химического осаждения тонких пленок халькогенидов металлов представляют исследования состава и устойчивости комплексов переходных металлов с тиамидами на поверхности пористых стекол. Этому способствуют их развитая поверхность и высокая адсорбционная селективность.

Актуальной также является разработка научных основ целенаправленного гидрохимического метода синтеза пленок твердых растворов замещения прогнозируемого состава на основе сульфидов металлов для использования в качестве функциональных материалов оптоэлектроники, сенсорной техники, солнечных элементов, неорганических сорбентов.

Настоящая работа является результатом комплексных исследований, проведенных на кафедре физической и коллоидной химии Уральского государственного технического университета - УПИ. Работа выполнена в соответствии с тематикой исследований, проводимых в рамках единого заказ-наряда УГТУ-УПИ по направлению «Разработка физико-химических основ получения из водных сред материалов на основе халькогенидов, оксидов, галидов металлов с широким спектром заранее заданных электрофизических и химических свойств» (коды ГРНТИ 31.15.19, 31.15.27; 1999-2003), научно-технических программ: «Интеграция» грант И 0965 (2002-2004 гг.), программы Министерства образования РФ № 04.01 «Научно-технические исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (2000-2002 гг.) по направлению «Охрана атмосферного воздуха» (ГРНТИ 44.01.94; 87.17.81; 59.35.35.20). Исследования были поддержаны Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01-03-96518 РФФИ-Урал, 2000-2002 гг.), Американским фондом CRDF (грант REC-005 НОЦ «Перспективные материалы», 2001-2005 гг.).

Цель работы. Определение состава, констант устойчивости и термодинамических величин образования тиомочевинных комплексов кадмия, свинца (II) в водном растворе и на поверхности пористого стекла, выявление условий зарождения CdS и PbS. Гидрохимическое осаждение пленок твердых растворов замещения в системе PbS-CdS

различного состава на пористом стекле, исследование их структуры, состава, сенсорных свойств к оксидам азота и монооксиду углерода.

Научная новизна.

1. Впервые определены состав, константы устойчивости, значения энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала образования тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) на поверхности пористого стекла.

2. Гидрохимическим методом на пористой подложке впервые синтезированы слои, содержащие в своем составе пересыщенные твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0.048 \leq x \leq 0.133$).

3. Установлены кристаллическая структура, элементный и фазовый состав, морфология пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденных на пористом стекле и проведен их сравнительный анализ со слоями на ситалловой подложке.

4. Впервые выявлены сенсорные свойства пленок сульфида свинца и пересыщенных твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденных на пористом стекле, к оксидам азота и монооксиду углерода, и определены их динамические и релаксационные свойства.

Практическая ценность.

1. Получены значения констант устойчивости тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) на поверхности пористого стекла и в водных растворах при температуре 298 К.

2. Установлены условия гидрохимического осаждения на пористом стекле пленок PbS и пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$.

3. Определены составы пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, перспективных в качестве сенсорных материалов для определения в воздухе микроконцентраций оксидов азота и монооксида углерода.

4. Показано влияние пористой подложки на состав и свойства пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных при гидрохимическом синтезе.

Положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Результаты определения констант устойчивости, термодинамических величин образования тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) на поверхности пористого стекла и в водных растворах при температуре 298 К.

2. Результаты гидрохимического синтеза пленок пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ ($0.048 \leq x \leq 0.133$) на подложке из пористого стекла.

3. Результаты исследования микроструктуры, элементного и фазового состава осажденных пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ на пористой подложке в сравнении со слоями, полученными в аналогичных условиях на ситалле.

4. Результаты исследования сенсорных свойств пленок сульфида свинца и пересыщенных твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденных на пористой подложке к содержанию в воздухе микроконцентраций оксидов азота и монооксида углерода.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертации доложены и обсуждены на Всероссийской научно-практической конференции «Экология промышленного региона и экологическое образование» (Н.Тагил, 2004), VII отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ (Екатеринбург, 2005), V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2005), VIII Международной школе-семинаре «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2005), XV Российской студенческой научной конференции, посвященной 85-летию Уральского государственного университета им. А.М. Горького, «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2005), XV Международной конференции по химической термодинамике в России (Москва, 2005), V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем (Москва, 2005), Научно-практической конференции «Перспективные химические материалы и технологии для различных отраслей народного хозяйства» (Екатеринбург, 2005).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 9 статей в отечественных журналах и сборниках трудов, трое тезисов докладов в материалах российской, национальной и международной конференций.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Материал изложен на 146 страницах машинописного текста. Работа содержит 38 рисунков, 32 таблицы. Библиографический список состоит из 213 наименований.

Научным консультантом по спектрофотометрическим и микрокалориметрическим методам исследования является кандидат химических наук, доцент **Н.Т. Боков**.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, ее практическое и научное значение, сформулированы основные цели работы.

В **первой главе** проведен анализ литературных данных по образованию тиомочевинных комплексов металлов в растворах. Приведенные значения ступенчатых констант устойчивости тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) в водных растворах определялись полярографическим методом. Данные по образованию тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) на поверхности твердой подложки отсутствуют.

При образовании сульфидов металлов установлено, что химизм реакции взаимодействия тиомочевины с солями металлов до сих пор до конца не ясен. Однако при реализации этого процесса значительная роль принадлежит промежуточным реакционным комплексам.

Обзор литературы показал, что материал подложки оказывает определяющее влияние при осаждении сульфидов металлов на состав, структуру и свойства пленок. Несмотря на это, слабо исследована взаимосвязь поверхности подложки со свойствами получаемых пленок.

Рассмотрено строение пористого стекла, как перспективного материала для исследования образования поверхностных комплексов металлов благодаря своей развитой поверхности, адсорбционной избирательности. Рассмотрено образование комплексов металлов на поверхности твердых носителей и их применение в качестве датчиков влажности.

Установлено, что использование гидрохимического метода осаждения позволяет получать сульфидные пленки металлов с широким разнообразием свойств, а также синтезировать тонкие пленки пересыщенных твердых растворов замещения. Применение химически осажденных тонких пленок халькогенидов металлов в качестве материалов химических сенсоров представляет значительный интерес для сенсорной техники.

Во **второй главе** описаны характеристики исходных материалов, физико-химические характеристики пористого стекла, условия подготовки образцов, экспериментальные методы исследований, методика расчета и обработка экспериментальных данных.

В качестве исходных реактивов для получения тиомочевинных комплексов и сульфидных фаз свинца и кадмия, как на поверхности пористого стекла, так и в растворе

использовались следующие основные реактивы: свинец азотнокислый $Pb(NO_3)_2$ (осч), кадмий азотнокислый $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (чда), тиомочевина $CS(NH_2)_2$ (осч), едкий калий КОН (хч), 25% водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ (чда). Исходные растворы готовились с концентрациями 0.1, 0.5М на дистиллированной воде. рН растворов измеряли на рН-метре марки рН-340 с точностью ± 0.01 ед.

Для синтеза полупроводниковых пленок сульфида свинца, в том числе легированного йодистым аммонием, твердого раствора замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ использовались следующие реактивы: свинец уксуснокислый $Pb(CH_3COOH)_2 \cdot 3H_2O$ (осч), кадмий хлористый $CdCl_2$ (чда), натрий лимоннокислый трехзамещенный $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 5.5H_2O$ (осч), тиомочевина $CS(NH_2)_2$ (осч), 25% водный раствор аммиака $NH_3 \cdot H_2O$ (чда), аммоний йодистый NH_4I (чда). Для получения реакционных смесей служили 2.0, 1.5, 1.0М растворы реагентов, приготовленные на дистиллированной воде.

В качестве материала подложки использовали пористое стекло марки ДВ-1 размером 20x15 и толщиной 1 мм, которое получали выщелачиванием натриевоборосиликатных стекол состава 7 мол. % Na_2O , 23 мол. % B_2O_3 , 70 мол. % SiO_2 при температуре 50°C в растворе HCl в течение трех суток. При выщелачивании происходило удаление Na^+ и B^{3+} из решетки стекла с образованием пористого кварца с примесями B_2O_3 . Свойства использованных в работе пористых стекол (ПС) приведены в таблице 1.

Таблица 1

Значения физических и химических характеристик пористого стекла

№ п/п	Наименование характеристик	Значения характеристик	
		по результатам наших исследований	литературные данные
1	Предварительная термообработка (°C)	-	550
2	Преобладающий радиус пор, Å	45-50	50
3	Удельная поверхность, м ² /г, рассчитанная по адсорбции воды	100	182
4	Удельная поверхность, м ² /г, рассчитанная по адсорбции аргона	63	65
5	Удельный вес, г/см ³	-	1.65
6	Температура десорбции воды поверхностью ПС, °C	120	-
7	Обменная емкость, мэкв/г	0.0115	0.0227
8	Константа кислотности (диссоциации) $\parallel \equiv SiOH$ групп, К	-	$(2.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-6}$

Для изучения температурной зависимости адсорбции воды пористым стеклом использовали дериwатографический метод. Дериwатограммы снимались на приборе

Q-1500 Д со следующими характеристиками: скорость нагрева 5°/мин, чувствительность весов 100 мг/мин, чувствительность ДТG 1 мг/мин, скорость движения ленты 5 мм/мин.

Для определения обменной емкости пористого стекла использовался метод прямого потенциометрического титрования. Измерения проводились на рН-метре марки рН-340 с точностью ± 0.01 ед.

Для нанесения ионов свинца и кадмия на поверхность подложка обрабатывалась соответственно раствором нитрата свинца или кадмия

Концентрацию соли свинца и кадмия определяли методом обратного трилонометрического титрования с использованием индикатора эриохрома черного Т и буферного раствора (рН = 10).

Состав комплексов свинца и кадмия изучался с помощью калориметрического и спектрофотометрического методов.

Термохимические исследования образования комплексов в растворе и на поверхности пористого стекла проводились с использованием двойного дифференциального калориметра типа Кальве. Чувствительность прибора составляет $1.51 \cdot 10^{-3}$ Дж. Относительная ошибка измерений не превышает 0.7 %.

Спектрофотометрические исследования проводились на спектрофотометре СФ-2000 со спектральным диапазоном от 200 до 1100 нм с пошаговым спектральным интервалом 4 нм и абсолютной погрешности установки длины волны ± 1.6 нм, управление которым осуществлялось с помощью компьютера в среде WINDOWS 98. Для регистрации спектров поглощения использовались кварцевые кюветы толщиной 1 см.

Математическая обработка экспериментальных данных как спектрофотометрических, так и калориметрических, основывалась на методе Яцимирского-Бударина.

Пленки PbS, PbS(J) и твердые растворы замещения $Cd_xPb_{1-x}S$ осаждались на подложки из пористого кварцевого стекла размером 20x15 и толщиной 1 мм. Для получения пленок поверхность подложки обезжиривали при комнатной температуре 0.1M раствором горячей соляной кислоты в течение суток, после чего неоднократно промывали дистиллированной водой. С целью получения воспроизводимых результатов при составлении реакционных смесей придерживались строго определенного порядка сливания реагентов. Растворы комплексов свинца и замещающего металла готовились отдельно и сливались вместе перед добавлением в реактор тиомочевины.

Реактор для осаждения пленок, объемом 50 мл, представлял собой стакан из молибденового стекла, в котором с помощью специального фторопластового приспособления закреплялась подложка под углом 15° . Реактор закрывался крышкой из фторопласта и помещался в нагретую до температуры 353 К термостатирующую баню марки ТЖ-ТБ-01(12), точность измерения температуры в которой составляла $\pm 0.5^\circ$. Пленки осаждались в течение 90 минут. Синтезированные пленки промывали горячей дистиллированной водой, протирали влажным ватным тампоном, высушивали на воздухе и помещали в эксикатор.

Структурные исследования пленок проводились с использованием метода рентгеновской дифракции. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3, ДРОН-2.0 в медном излучении с применением пиролитического графита в качестве монохроматора для выделения $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -дублета из сплошного спектра в интервале углов 2θ от 10 до 100 градусов в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ и временем накопления сигнала в точке 5 сек.

Расчеты кристаллической структуры. Величину периода решетки твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ находили экстраполяционным методом Нельсона-Райли с учетом межплоскостных расстояний всех наблюдаемых дифракционных отражений, которые описывали функцией псевдо-Фойгта. Содержание сульфида кадмия в твердом растворе оценивали по периоду решетки, предполагая, что зависимость $a(x)$ аддитивна и подчиняется правилу Вегарда, т.е. $a(x) = xa_{\text{CdS}} + (1-x)a_{\text{PbS}}$, откуда $x = [a_{\text{PbS}} - a(x)] / (a_{\text{PbS}} - a_{\text{CdS}})$. Ошибка определения содержания замещающего компонента не превышала ± 0.4 мол. %.

Элементный анализ образцов полупроводниковых пленок проводили на микроанализаторе Superzond JCXA-733с (Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром AN 10/85s (Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе зонда $5 \cdot 10^{-9}$ А. Анализируемая площадь образца при каждом замере составляла 200×150 мкм. Зона распространения электронного зонда вглубь образца не превышала 3 мкм.

Электронно-микроскопические исследования пленок PbS , $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ выполнены с помощью сканирующего растрового микроскопа Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV (увеличение 1000-30000 раз).

При оценке поверхностно-чувствительных свойств полупроводниковых пленок проводились измерения их омического сопротивления. Для этого изготавливались сенсорные элементы с размерами чувствительной поверхности $5 \times 5 \text{ мм}^2$, на которые наносились

индий-галлиевые контакты. Измерение омического сопротивления образцов пленок проводили в интервале трех минут с шагом 5, 10 секунд универсальными комбинированными приборами Щ-301 и Щ-302.

В третьей главе методами спектрофотометрии и калориметрии определены состав и термодинамические величины образования тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) в объеме раствора и на поверхности подложки из пористого стекла, а также тепловые эффекты реакций образования сульфидной фазы этих металлов. Сделан прогноз о механизме и условиях образования сульфидных центров, их влиянии на состав и свойства пленок.

Для сопоставления ступенчатых констант устойчивости и изменения энтальпий образования тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) в водных растворах, полученных методами спектрофотометрии и калориметрии, с литературными данными, в табл. 2 приведены также значения ступенчатых констант устойчивости и изменения энтальпий образования тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) в водных растворах, полученных ранее.

Таблица 2

Ступенчатые константы устойчивости тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) по данным методов спектрофотометрии и калориметрии в водных растворах

Состав комплекса	Метод					Литературные данные	
	Спектрофотометрия			Калориметрия			
	k_1	k_2	k_3	k_1	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль	k_n	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль
Cd(TM)_1^{2+}	53.2±5.5			50.0±5.0	-7.5±0.5	38.0	-4.0
Cd(TM)_2^{2+}		12.5±1.5				11.20	-11.0
Cd(TM)_3^{2+}			1.27			2.26	-6.0
Pb(TM)_1^{2+}	10.0±1.0			8.3±0.5	-5.0±0.4	4.0	-3.9
Pb(TM)_2^{2+}		8.0±1.5				6.50	-3.0
Pb(TM)_3^{2+}			0.70			2.50	-4.0

Данные табл. 2 свидетельствуют:

- по результатам спектрофотометрических исследований, в водном растворе кадмий и свинец (II) с тиомочевинной образуют по три комплекса состава Me(TM)_n^{2+} , где $n = 1, 2, 3$.
- результаты, полученные калориметрическим методом, коррелируют со спектрофотометрическими данными.
- ступенчатые константы устойчивости согласуются по порядку с литературными данными, полученными методом полярографии.

- различия в значениях полученных констант устойчивости и величины энтальпии могут быть объяснены использованием различных экспериментальных методов и связанных с ними методик расчета, а также некоторым непостоянством ионной силы раствора, значение которой в наших исследованиях находилось в диапазоне 0.01-0.03.

Адсорбция ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} из водного раствора азотнокислых солей на поверхности пористого стекла протекает по ионообменному механизму с замещением ионами металлов водородных ионов гидроксильных групп поверхности. Причем сродство ионов кадмия к поверхности ПС выше (количество адсорбированного кадмия составило $7.8 \cdot 10^{-2}$ моль на 1000 см^3 ПС), чем ионов свинца (количество адсорбированного свинца составило $3.28 \cdot 10^{-2}$ моль на 1000 см^3 ПС).

Спектрофотометрическое исследование ионов кадмия и свинца (II), адсорбированных поверхностью ПС, показало, что их полоса поглощения лежит в той же области, что и в растворе (рис. 1), поэтому ионы данных металлов находятся на ПС также как и в растворе в тетраэдрической координации. Кроме этого, гидроксильные группы, участвующие в образовании связи ионов кадмия и свинца с поверхностью, сами координированы тетраэдрически относительно атомов кремния, образующих структуру стекла.

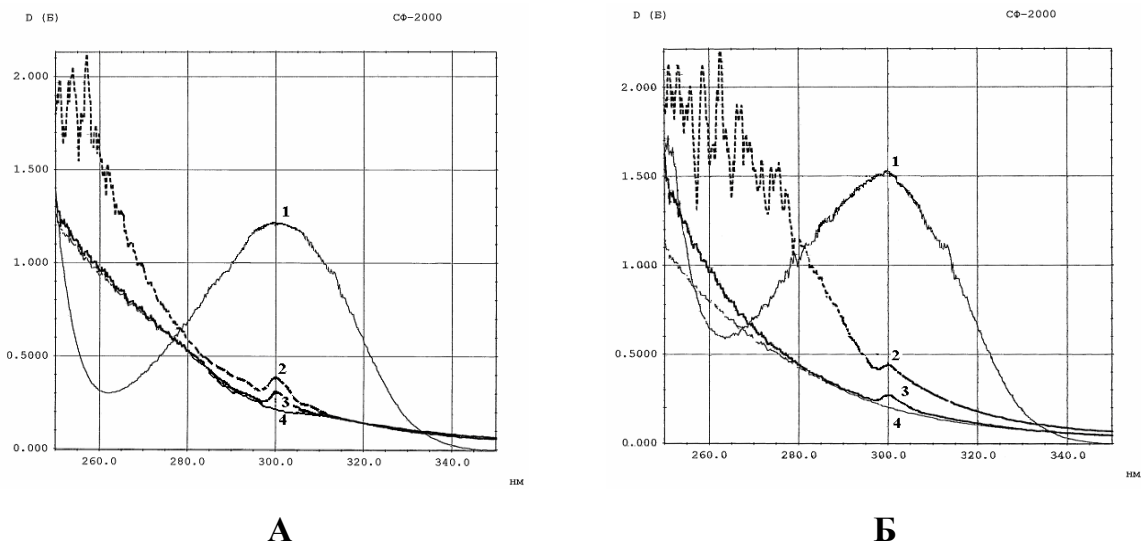


Рис. 1. Спектры поглощения: 0.1М водного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (кр.1 на рис. А), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (кр.1 на рис. Б); поверхности ПС, обработанной тиомочевинным комплексом кадмия (кр.2 на рис. А), свинца (кр.2 на рис. Б); поверхности ПС, обработанной солью кадмия (кр.3 на рис. А), свинца (кр.3 на рис. Б), поверхности ПС (кр.4 на рис. А и Б). Температура 25°C , $\lambda = 300 \text{ нм}$. Толщина кюветы 1 см.

На основании приведенных рассуждений, адсорбцию кадмия и свинца (II) на поверхности ПС можно изобразить следующей схемой:

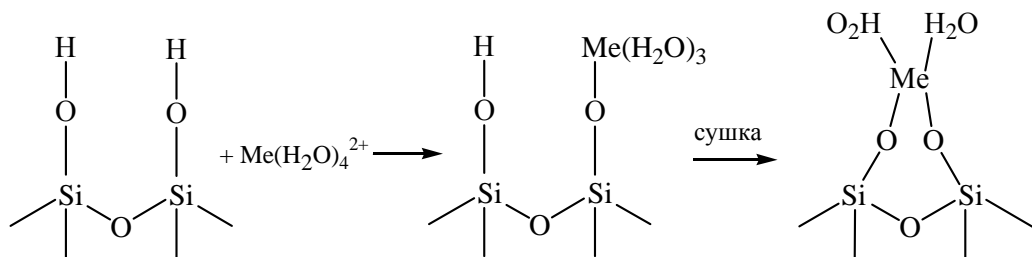
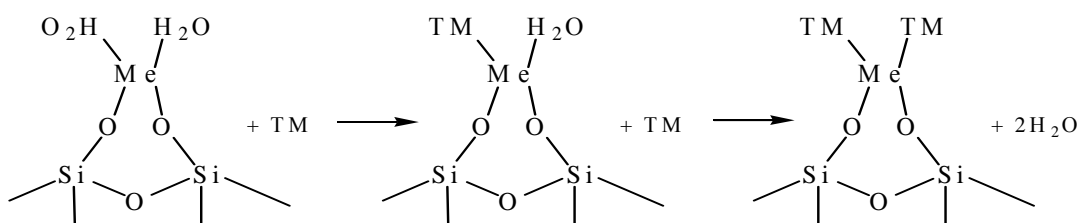


Схема образования поверхностных комплексных соединений, образующихся при погружении ПС в раствор тиомочевины, может быть представлена следующим образом:



Исходя из предложенного механизма, образование поверхностных комплексов происходит путем замещения тетраэдрически координированных кадмием и свинцом (II) молекул воды. При этом присоединение тиомочевины (ТМ) происходит на третье и четвертое координационные места. Литературные данные свидетельствуют, что состав комплексов в растворе третьей ступени совпадает с составом комплексов на подложке первой ступени и т.д. Действительно, из полученных результатов следует, что константы устойчивости по первой ступени на поверхности (k_1) для обоих металлов на порядок выше констант устойчивости по третьей ступени в растворе (k_3). Это, вероятно, связано с взаимодействием координированной тиомочевины с поверхностью пористого стекла через атом азота. Константа устойчивости по второй ступени (k_2) на поверхности близка к константе устойчивости по четвертой ступени в растворе (k_4), что подтверждает правильность представлений о тетраэдрической конфигурации ближайшего окружения адсорбированного кадмия и свинца (II) и о связи их с поверхностью через два кислородных атома.

Значения ступенчатых термодинамических функций образования тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) на поверхности пористого стекла по данным калориметрии сведены в табл. 3. Результаты свидетельствуют, что образование тиомочевинных комплексов на поверхности идет за счет убыли энтальпии, причем убыль энтальпии при образовании тиомочевинных комплексов кадмия выше, чем комплексов свинца. Это свидетельствует о более высокой устойчивости тиомочевинных комплексов кадмия (II) по сравнению с тиомочевинными комплексами свинца (II).

Таблица 3

Значения ступенчатых констант устойчивости k_n , ΔG , ΔH и ΔS тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) на поверхности ПС по данным калориметрии

Состав комплекса	k_n		$\Delta_f G_{298}^0$, кДж / моль		$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль		$\Delta_f S_{298}^0$, Дж / моль	
	k_1	k_2	$-\Delta G_1$	$-\Delta G_2$	$-\Delta H_1$	$-\Delta H_2$	$-\Delta S_1$	$-\Delta S_2$
ПС·Cd(TM) ₁ ²⁻ⁿ	40.0±5.0		9.13±0.10		11.3±1.0		7.3	
ПС·Cd(TM) ₂ ²⁻ⁿ		3.0±0.2		2.72±0.02		10.1±1.0		24.8
ПС·Pb(TM) ₁ ²⁻ⁿ	12.5±1.5		6.24±0.06		0.97±0.1		-17.7	
ПС·Pb(TM) ₂ ²⁻ⁿ		1.2±0.1		0.45±0.01		3.36±0.2		9.7

Экспериментальные данные фазового перехода тиомочевинных комплексов кадмия и свинца (II) в сульфиды сведены в табл. 4.

Таблица 4

Значения ступенчатых констант устойчивости k_1 , ΔG , ΔH и ΔS промежуточных смешанных комплексов и ΔH образования сульфидной фазы кадмия и свинца (II) на поверхности ПС по данным калориметрии

Состав комплекса	k_1	$\Delta_f G_{298}^0$, кДж / моль	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж / моль		$\Delta_f S_{298}^0$, Дж / моль
		$-\Delta G_1$	ΔH_1	$-\Delta H_2$	ΔS_1
ПС·Cd(TM) ₁ (OH) ₂	54.6±5.0	9.89±0.9	8.4±0.7		61
ПС·CdS	-	-		13.4±1.2	-
ПС·Pb(TM) ₁ (OH) ₂	55.0±5.0	9.93±0.9	10.1±1.0		67
ПС·PbS	-	-		21.8±2.2	-

Анализ данных табл. 4 указывает, что фазовое превращение идет в две ступени. На первой ступени, вероятно, образуются комплексы состава ПС·Me·(TM)₁·(OH)₂ с близкими значениями констант устойчивости (около 55.0) и образование соединений идет за счет увеличения энтропии, процесс сопровождается поглощением теплоты. Образование твердой сульфидной фазы исследуемых металлов на второй ступени происходит с выделением теплоты.

В четвертой главе рассматриваются вопросы, касающиеся получения и изучения свойств пленок сульфида свинца и твердых растворов замещения на его основе, осажденных на пористом стекле.

Анализ условий получения твердой фазы сульфида металла основан на представлении об обратимом характере реакции гидролитического разложения тиомочевинны, выступающей в качестве халькогенизатора. Продуктами ее разложения считаются сероводород и цианамид:



Константа гидролитического разложения тиомочевинны для двухвалентного металла может быть записана как:

$$K_C = \frac{[H_2S]_p \cdot [H_2CN_2]_p}{[CS(NH_2)_2]_p} = \frac{[S^{2-}]_p \cdot [CN_2^{2-}]_p \cdot [H^+]_p^4}{[CS(NH_2)_2]_p \cdot K_{H_2S} \cdot \beta_{H_2CN_2}}, \quad (2)$$

где $[H_2S]_p$, $[H_2CN_2]_p$, $[CS(NH_2)_2]_p$ – равновесные концентрации сероводородной кислоты, цианамиды и тиомочевины, соответственно; K_{H_2S} и $\beta_{H_2CN_2}$ – константы ионизации сероводородной кислоты и цианамиды.

Равновесная концентрация $[S^{2-}]_p$ находится из уравнения:

$$p[S^{2-}]_p = pK_C + pK_{H_2S} + p[CS(NH_2)_2]_p + p\beta_{H_2CN_2} - 4pH_p - p(C_n - C_p), \quad (3)$$

где $(C_n - C_p)$ – разность начальной и равновесной концентрации соли металла в растворе.

Основным условием образования твердой фазы сульфида металла является равенство (либо превышение) ионного произведения (ПИ) равновесных концентраций свободных ионов металла и сульфидной серы произведению растворимости (ПР) соответствующего сульфида металла:

$$PI \geq PR \quad (4)$$

Для обеспечения регулирования процесса осаждения в раствор вводят лиганды с целью образования устойчивых комплексных соединений металла. Отсюда концентрация свободных форм металла может быть найдена в соответствии с выражением:

$$[Me^{2+}] = \alpha_{Me^{2+}} \cdot C_{\Sigma Me}, \quad (5)$$

где $\alpha_{Me^{2+}}$ – мольная доля ионов Me^{2+} , $C_{\Sigma Me}$ – общая концентрация металла в растворе.

Поскольку расчет проводится в условиях равновесия, то $C_{\Sigma Me} = C_p$, и уравнение 5 в логарифмическом виде принимает вид:

$$p[Me^{2+}]_p = p\alpha_{Me^{2+}} + pC_p \quad (6)$$

Выразив ПИ в уравнении 4 через равновесные концентрации ионов металла и серы из уравнений 3 и 6, получим граничные условия образования сульфида двухвалентного металла (например, PbS или CdS):

$$pIP_{MeS} = pK_C + pK_{H_2S} + p[CS(NH_2)_2] + p\beta_{H_2CN_2} - 4pH_p + p\alpha_{Me^{2+}} - p\frac{C_n - C_p}{C_p} \quad (7)$$

Анализируя уравнение 7, можно рассчитать условия, при которых возможно образование сульфида металла в зависимости от условий процесса. На рис. 2 приведены области совместного образования CdS и PbS.

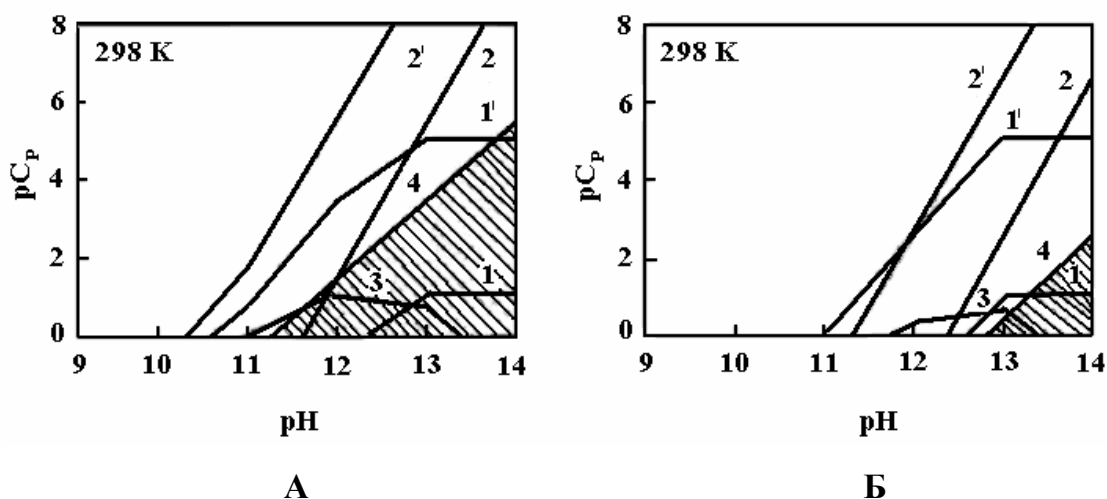


Рис. 2. Потенциальные области образования (заштрихованы) твердых растворов замещения в системе CdS–PbS из цитратно-аммиачной системы. Содержание лигандов, моль · л⁻¹: А - Na₃C₆H₅O₇ - 0.05, NH₄OH - 1.0; Б - Na₃C₆H₅O₇ - 0.30, NH₄OH - 4.50. Кривые (1, 1') – линии превращения 99 и 1% соли свинца в PbS; (2, 2') – линии превращения 99 и 1% соли кадмия в CdS, линии образования Pb(OH)₂ (3), Cd(OH)₂ (4).

В данной работе были получены пленки твердых растворов замещения (ТРЗ) Cd_xPb_{1-x}S на пористом стекле при температуре 353 К с хорошей адгезией к поверхности подложки. Слои ТРЗ Cd_xPb_{1-x}S имели цвет в диапазоне от черного до желтого и имели толщины от 0.6 до 1.2 мкм.

При анализе рентгенограмм осажденных пленок (рис. 3) обнаружена только кубическая фаза со структурой B1, период которой зависит от условий получения.

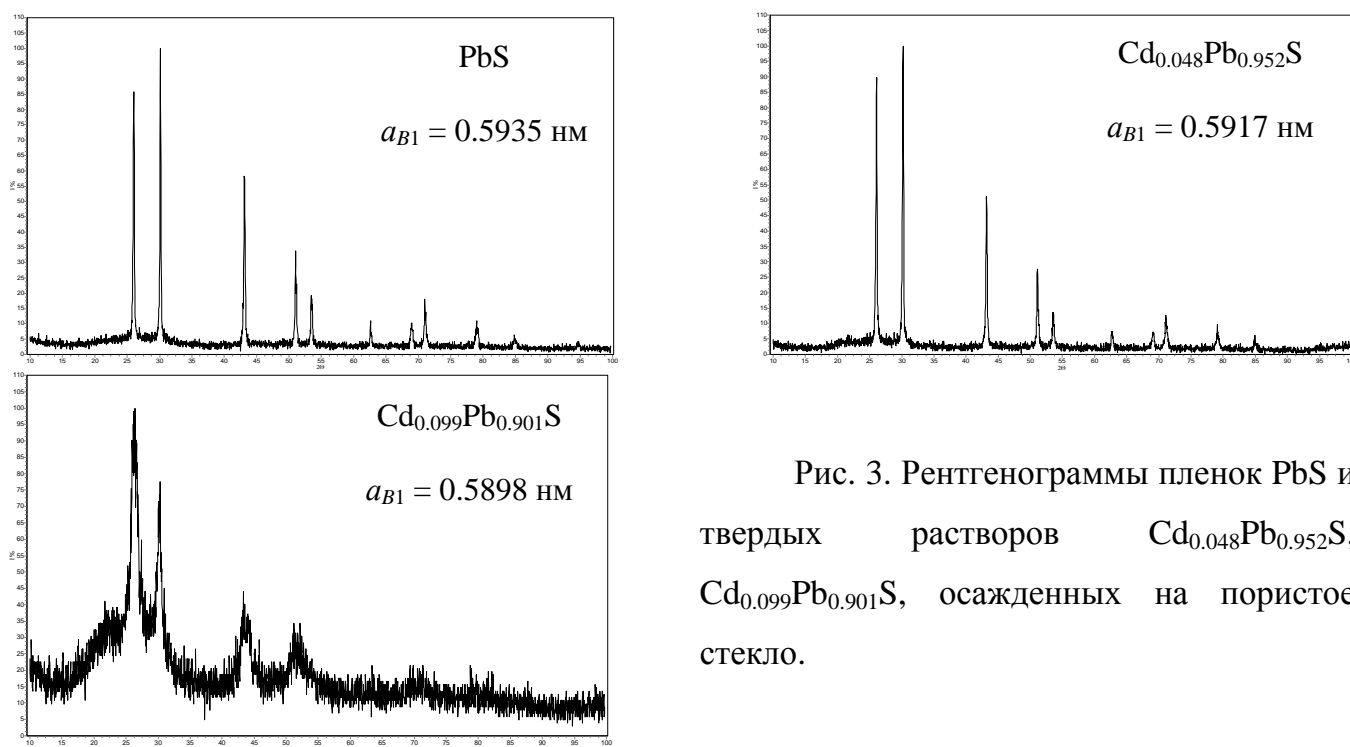


Рис. 3. Рентгенограммы пленок PbS и твердых растворов Cd_{0.048}Pb_{0.952}S, Cd_{0.099}Pb_{0.901}S, осажденных на пористое стекло.

На рис. 4 представлены сравнительные данные по содержанию CdS в твердом растворе от концентрации соли CdCl_2 в реакционной смеси при осаждении на пористом стекле (кр 1) и ситалле (кр 2). Содержание CdS в ТРЗ определяли по периоду решетки, предполагая, что зависимость $a(x)$ аддитивна и подчиняется правилу Вегарда.

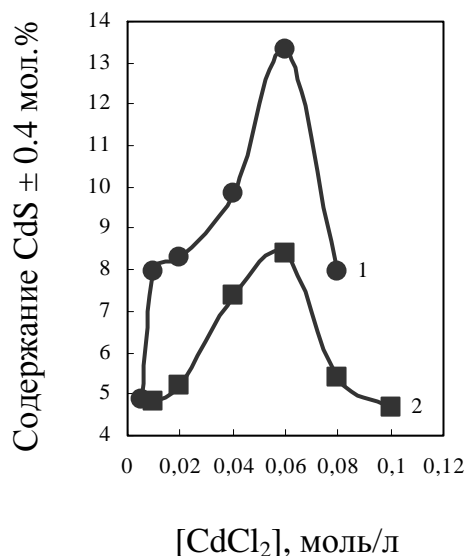


Рис. 4. Влияние концентрации CdCl_2 в реакционной смеси на содержание сульфида кадмия в составе твердых растворов для пленок, синтезированных на: пористом стекле – (1) и ситалловой подложке – (2). Состав реакционной смеси, моль·л⁻¹: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - 0.04, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 0.30, NH_4OH - 4.0, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - 0.60. Температура синтеза 353 К. Время синтеза 90 минут.

Из рис. 4 видно, что во всех случаях пленки твердых растворов на пористом стекле отличаются большим содержанием сульфида кадмия в кристаллической решетке. Максимальное содержание CdS в осажденном твердом растворе для обоих типов подложек достигается при концентрации соли кадмия в реакционной смеси ~0.06 моль/л с содержанием сульфида кадмия около 13.3 мол.% на пористом стекле и 8.4 мол.% на ситалле. Полученные результаты можно объяснить более высокой устойчивостью тиомочевинных комплексов кадмия по сравнению со свинцом. Поэтому увеличение концентрации хлорида кадмия в реакторе будет приводить к увеличению числа зародышей сульфида кадмия на подложке, а, следовательно, к повышению доли CdS в составе пленки. Увеличение удельной поверхности подложки в случае пористого стекла приводит к тому, что коллоидные частицы сульфидов металлов переменного состава, попавшие в поры, при кристаллизации не имеют возможности роста, и образуют метастабильные структуры с более высоким уровнем пересыщения по замещающему компоненту и, соответственно, более высоким содержанием CdS в составе ТРЗ. На ситалловой подложке, где не может реализоваться описанный выше процесс, кристаллическая фаза твердого раствора менее обогащена по кадмию и содержание CdS в составе ТРЗ значительно ниже. Выявленные различия очень существенны и демонстрируют влияние подложки на кристаллическую

структуру и состав твердого раствора замещения, в первую очередь, вследствие изменения условий зарождения пленок на подложках различной природы.

Элементный анализ пленок TP3 (табл. 5) показал, что повышение концентрации соли кадмия в реакционной смеси от 0.04 до 0.06 моль/л резко уменьшает содержание Cd в пленке, а при дальнейшем увеличении концентрации CdCl_2 от 0.06 до 0.08 моль/л содержание кадмия повышается до 50-51 ат.%. Обратная зависимость наблюдается для свинца и серы. При сравнении этих данных с результатами анализа пленок, синтезированных на ситалле, видно, что в этом же диапазоне концентраций соли кадмия в растворе содержание кадмия в пленке значительно ниже, а содержание свинца и серы выше. Интересно, что при концентрации соли кадмия в реакционной смеси 0.06 моль/л формульные составы пленок, синтезированных на пористом стекле и ситалле, близки. Общее содержание CdS в пленке, установленное по результатам элементного анализа, заметно выше, чем в кубическом твердом растворе $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Это означает, что помимо кристаллического твердого раствора осажденные пленки содержат рентгеноаморфный CdS. Из водных растворов с концентрацией хлорида кадмия 0.06 моль/л удалось получить на пористом стекле однофазные пленки, содержащие только кубический твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$. Для пленок, синтезированных на ситалловых подложках, в отличие от этих результатов, характерно равномерное увеличение доли TP3 в исследованном диапазоне концентраций соли от 92 до 98 мол.% при соответствующем уменьшении доли аморфного CdS в слоях от 8 до 2 мол.%.

Электронно-микроскопические исследования пленок PbS и TP3, полученных на пористом стекле показали, что (рис. 5 А, Б, Г, Е) пленки сульфида свинца состоят из кристаллов полиэдрической формы размером от 0.45 до 1.42 мкм и имеют выраженную текстуру. Добавка соли кадмия в реакционную смесь (от 0.04 до 0.08 моль/л) приводит к резкому изменению текстуры пленки и нарушению огранки кристаллов. Они приобретают форму глобул с размерами от 0.41 до 0.89 мкм для твердого раствора $\text{Cd}_{0.099}\text{Pb}_{0.901}\text{S}$; от 0.27 до 1.81 мкм для $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$; от 0.17 до 0.3 мкм для $\text{Cd}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}$, осажденного при концентрации CdCl_2 в реакторе 0.08 моль/л. На рис. 5 (В, Д, Ж) также представлены микрофотографии пленок твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученных из аналогичной реакционной смеси на ситалловых подложках. Видно, что при увеличении концентрации соли кадмия в растворе как размеры, так и габитус микрокристаллов изменяются, но в меньшей степени, чем в случае пленок, полученных на пористом стекле.

Таблица 5

Влияние концентрации хлорида кадмия CdCl_2 в реакторе на состав пленок, осажденных при температуре 353 К из реакционной смеси, содержащей $[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = 0.04$, $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7] = 0.30$, $[\text{NH}_4\text{OH}] = 4.0$ и $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2] = 0.60$ моль·л⁻¹

[CdCl ₂], моль/л	Содержание элементов в пленке (ат. %)			Формульный состав пленки (без разделения на кристаллическую и аморфную фазы)	Период решетки ТР a_{B1} (нм) ± 0.0001	Формульный состав ТР $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (оценка по периоду решетки) ± 0.004	Фазовый состав пленки (моль. %)	
	Cd	Pb	S				твердый раствор $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$	аморфный сульфид CdS
0.005	-	-	-	-	0.5917	$\text{Cd}_{0.048}\text{Pb}_{0.952}\text{S}$	-	-
0.01	- (4.35)	- (46.56)	- (49.09)	- ($\text{Cd}_{0.085}\text{Pb}_{0.915}\text{S}$)	0.5905 (0.5903)	$\text{Cd}_{0.079}\text{Pb}_{0.921}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.018}\text{Pb}_{0.982}\text{S}$)	- (~93)	- (~7)
0.02	- (8.08)	- (43.33)	- (48.59)	- ($\text{Cd}_{0.157}\text{Pb}_{0.843}\text{S}_{0.945}$)	0.5904 (0.5898)	$\text{Cd}_{0.083}\text{Pb}_{0.917}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.031}\text{Pb}_{0.969}\text{S}$)	- (~87)	- (~13)
0.04	28.053±3.047 (7.07)	29.323±2.243 (44.03)	42.623±0.877 (48.90)	$\text{Cd}_{0.489}\text{Pb}_{0.511}\text{S}_{0.852}$ ($\text{Cd}_{0.138}\text{Pb}_{0.862}\text{S}_{0.957}$)	0.5898 (0.5884)	$\text{Cd}_{0.099}\text{Pb}_{0.901}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.067}\text{Pb}_{0.933}\text{S}$)	~57 (~92)	~43 (~8)
0.06	6.780±0.120 (6.56)	43.855±0.405 (45.62)	49.370±0.290 (47.82)	$\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}_{0.987}$ ($\text{Cd}_{0.126}\text{Pb}_{0.874}\text{S}_{0.916}$)	0.5881 (0.5879)	$\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.078}\text{Pb}_{0.922}\text{S}$)	100 (~95)	0 (~5)
0.08	50.155±0.015 (4.28)	12.425±0.705 (46.50)	37.425±0.695 (49.22)	$\text{Cd}_{0.80}\text{Pb}_{0.20}\text{S}_{0.748}$ ($\text{Cd}_{0.084}\text{Pb}_{0.919}\text{S}_{0.969}$)	0.5905 (0.5884)	$\text{Cd}_{0.08}\text{Pb}_{0.92}\text{S}$ ($\text{Cd}_{0.067}\text{Pb}_{0.933}\text{S}$)	~22 (~98)	~78 (~2)

Примечание: в скобках, в качестве сравнения, указаны значения для пленок, полученных в аналогичных условиях, но на ситалловой подложке.

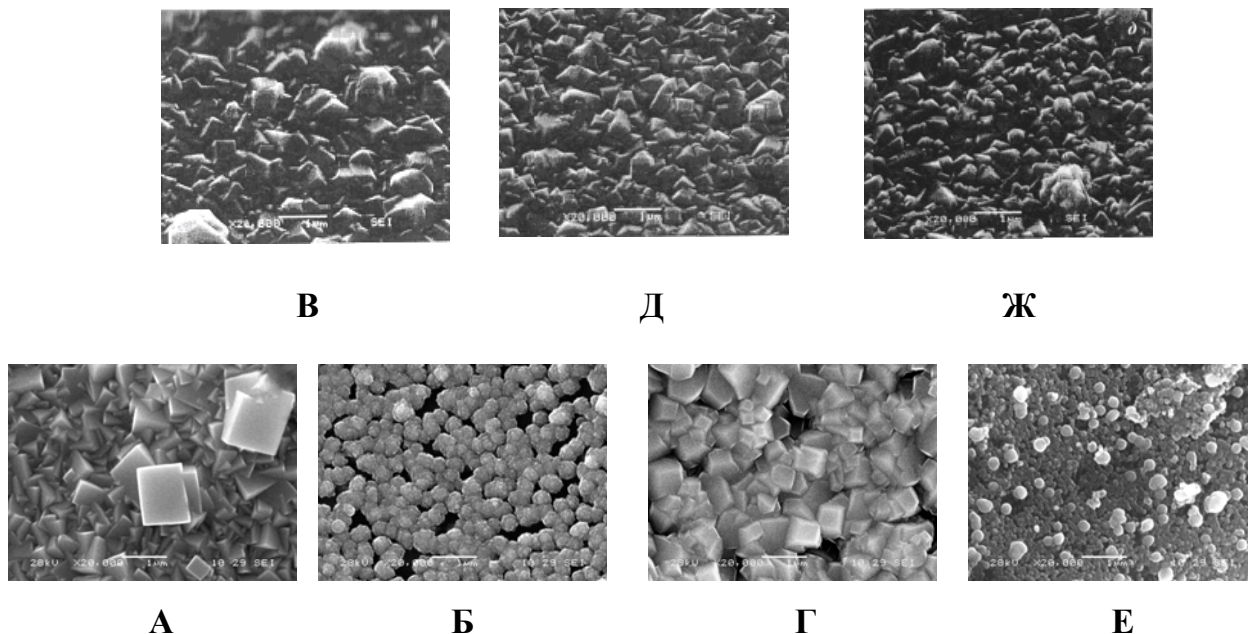


Рис. 5. Микрофотографии пленок PbS и твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ (увеличение в 20.000 раз). Пленки получены из реакционной смеси (моль·л⁻¹): $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ - 0.04, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ - 0.30, NH_4OH - 4.0, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ - 0.60. Содержание соли кадмия в смеси составляло 0 (А), 0.04 (Б, В), 0.06 (Г, Д), 0.08 (Е, Ж) моль·л⁻¹. Пленки (А, Б, Г, Е) синтезированы на пористом стекле, (В, Д, Ж) – на ситалловой подложке. Синтез выполнен при температуре 353 К в течение 90 минут.

В данной работе была исследована величина отклика пленок PbS и ТРЗ, полученных из цитратно-аммиачной системы на пористом стекле, к присутствию в газовой фазе микроколичеств оксидов азота и угарного газа. Изначально предполагалось, что увеличение удельной поверхности слоев, сформированных на развитой поверхности пористого стекла, должно интенсифицировать происходящие на ней адсорбционные процессы. На рис. 6 представлены концентрационные кривые для пленок твердого раствора $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и PbS, полученного в присутствии NH_4J на различных подложках.

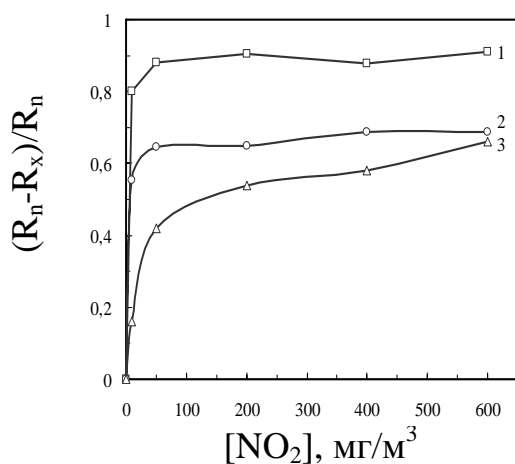


Рис. 6. Изменение относительной величины омического сопротивления пленок PbS, полученных в присутствии 0.2 М NH_4J (2, 3), и $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$ (1), осажденных на пористом стекле (1, 2) и ситалле (3) от концентрации в воздухе диоксида азота. Время контакта пленок с газом 2 минуты.

Из рис. 6 видно, что для пленок, синтезированных на пористом стекле, величина отклика, выражающегося в относительном изменении их омического сопротивления, слоя выше, причем для твердого раствора замещения отклик имеет максимальное значение. Из рис. 6 также следует, что с ростом концентрации в газовой смеси NO_2 его воздействие на исследуемые пленки увеличивается. В то же время наибольшее относительное изменение сопротивления слоев происходит в области относительно низких концентраций двуокиси азота (до 100 мг/м^3), причем для пленок, синтезированных на ПС, наблюдается более резкое изменение сопротивления на начальной стадии контакта с исследуемым газом.

Большое значение имеют динамические характеристики пленки, т.е. характер изменения ее чувствительности от времени контакта с газом. Эта зависимость является одной из важнейших технических характеристик газовых анализаторов, которая демонстрирует быстродействие прибора. На рис. 7 (А) приведены кинетические кривые отклика пленок твердого раствора замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, синтезированного на пористом стекле, а на рис. 7 (Б) для сравнения изображены кинетические кривые отклика пленок PbS , полученных с добавкой йодистого аммония на ситалле и ПС.

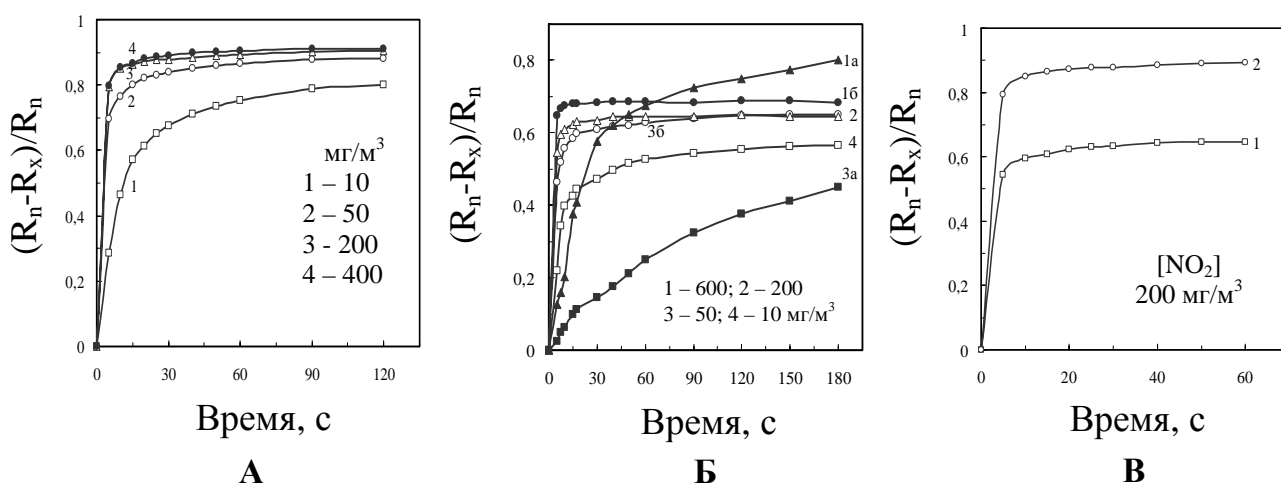


Рис. 7. Изменение относительной величины омического сопротивления пленок $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$ (А, В), $\text{PbS}(\text{J})$ (Б, В) от времени их контакта с газовой смесью, содержащей различное количество NO_2 . Подложка – пористое стекло (А, В, Б - кр. 1б), ситалл (Б - 1 а).

Так, изменение омического сопротивления пленок, синтезированных на пористом стекле, уже за 40 с. контакта с любой исследованной концентрацией газа составляет 80-90% от максимального значения. При сравнении динамики изменения отклика данных пленок от времени контакта с газом (рис. 7 В) установлено, что наибольшей

чувствительностью обладают слои, осажденные из раствора, содержащего хлорид кадмия, и представляющие собой твердый раствор замещения $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$. Возможно, данное различие связано с составом и морфологией пленок. Следует также отметить, что наиболее чувствительные слои твердого раствора обеспечивают устойчивое обнаружение NO_2 в воздухе уже при концентрации не более 0.02 мг/м^3 , что значительно ниже величины, полученной при использовании ситалловых подложек.

Обработка полученных экспериментальных данных показала, что они удовлетворительно описываются изотермой Ленгмюра. Во всем диапазоне концентраций NO_2 характер взаимодействия газа с пленками $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ и PbS , легированного йодистым аммонием, происходит, вероятно, по мономолекулярному механизму. Механизм взаимодействия оксидов азота (NO_2) с поверхностью пленки заключается в образовании адсорбционных поверхностных комплексов газ – атомы полупроводникового слоя с участием адсорбированной воды и, судя по уменьшению омического сопротивления, носит донорный характер. Обратимый характер этого процесса во времени характеризует физическую природу адсорбционного взаимодействия.

На рис. 8 изображены кривые изменения относительного омического сопротивления пленок сульфида свинца, сульфида свинца, легированного йодистым аммонием, $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$, осажденных на пористом стекле, и, для сравнения, сульфида свинца на ситалловой подложке, помещенных в газоздушную смесь, содержащую монооксид азота. Из анализа кривых видно, что более чувствительна к NO пленка $\text{PbS}(\text{J})$ по сравнению с индивидуальным PbS , а максимальную чувствительность имеют слои $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$, обеспечивающие устойчивое обнаружение NO при концентрации 0.1 мг/м^3 .

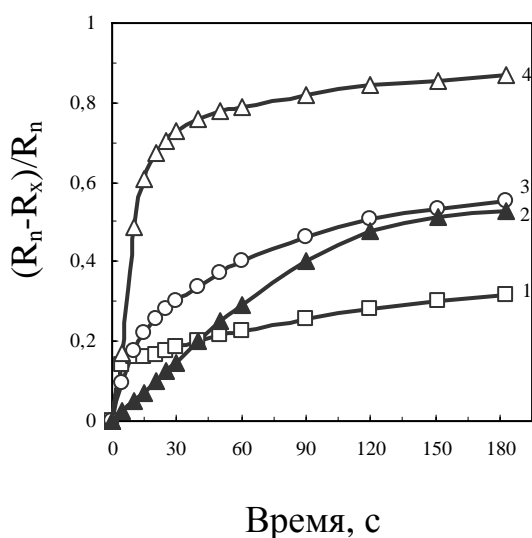


Рис. 8. Изменение относительной величины омического сопротивления пленок PbS (1), PbS , легированного йодистым аммонием (2, 3), и $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$ (4) от времени их контакта с NO . Содержание NO в газоздушной смеси 220 мг/м^3 . Подложки: пористое стекло (1, 3, 4), ситалл (2).

Отклик пленок, осажденных на пористом стекле, на присутствие в воздухе CO оказался намного меньше, чем для оксидов азота (рис. 9). Обращает на себя внимание то, что, в отличие от NO и NO₂, отклик для слоев твердого раствора Cd_{0.099}Pb_{0.901}S оказался выше, чем для Cd_{0.133}Pb_{0.867}S. Пленки PbS и твердых растворов, синтезированные на ситалловой подложке, к присутствию в воздушной среде угарного газа оказались нечувствительными.

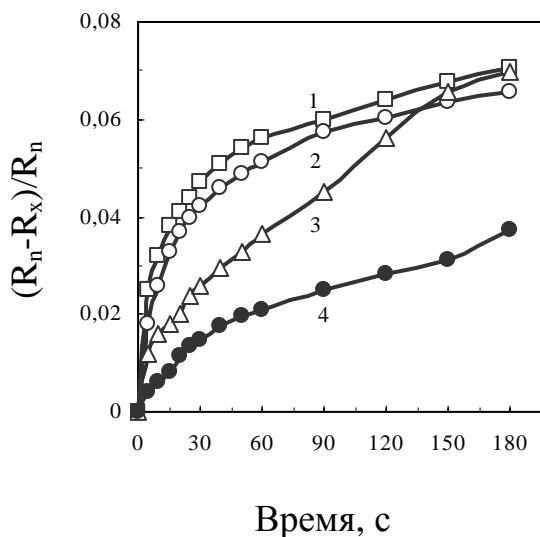


Рис. 9. Изменение относительной величины омического сопротивления пленок PbS (1), PbS, легированного йодистым аммонием (3), Cd_{0.099}Pb_{0.901}S (2), Cd_{0.133}Pb_{0.867}S (4) от времени их контакта с CO. Содержание CO в газовой смеси 166 мг/м³. Подложка: пористое стекло.

Выводы

1. Впервые определены константы устойчивости и термодинамические характеристики тиомочевинных комплексов и центров зарождения сульфидных фаз кадмия и свинца (II) на поверхности пористого стекла, а также получены данные по составу и термодинамическим характеристикам аналогичных комплексов в водной среде. Установлено, что на поверхности пористого стекла образуются тиомочевинные комплексы металлов состава Me(TM)_n²⁺, где n = 1, 2 в диапазоне концентраций лиганда от 0.01 до 0.7 моль/л, устойчивость которых несколько ниже аналогичных комплексов в растворе. Полученные результаты подтверждают установленную ранее закономерность.

2. Рассчитаны условия совместного осаждения сульфидов свинца и кадмия из цитратно-аммиачной системы в водных средах.

3. С использованием рентгеновского анализа показано, что при совместном осаждении сульфидов свинца и кадмия на пористое стекло, образуются пересыщенные твердые растворы Cd_xPb_{1-x}S (0.048 ≤ x ≤ 0.133), степень замещения свинца в которых на кадмий превышает аналогичные значения для слоев, осажденных на ситалловых подложках. Исследованы элементный, фазовый состав, структура и морфология

полученных пленок. Установлено, что помимо кристаллического твердого раствора осажденные пленки содержат рентгеноаморфный сульфид кадмия.

4. Впервые исследована величина отклика пленок сульфида свинца и твердых растворов замещения $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, осажденных на пористое стекло в форме изменения омического сопротивления, к присутствию в воздухе диоксида азота, монооксида азота и углерода до концентраций соответственно 600, 220 и 166 мг/м^3 . Установлено, что наибольшим откликом к диоксиду и монооксиду азота обладают слои твердого раствора замещения $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$, а к CO - $\text{Cd}_{0.099}\text{Pb}_{0.901}\text{S}$. Минимальная концентрация ди- и монооксида азота, надежно определяемая слоями $\text{Cd}_{0.133}\text{Pb}_{0.867}\text{S}$, составила, соответственно, 0.02 и 0.1 мг/м^3 . Установлено, что сенсорные свойства и динамические характеристики пленок, синтезированных на пористом стекле выше, чем на ситалловой подложке, что определяется, вероятно, большей удельной поверхностью субстрата.

5. Полученные экспериментальные результаты величины отклика исследованных пленок к содержанию в воздухе NO_2 удовлетворительно описываются линейной формой изотермы Ленгмюра.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Поликарпова Ю.С., Марков В.Ф., Боков Н.Т. Образование пленок PbS на поверхности пористого стекла // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. Екатеринбург. 2004. №7 (37). С. 51-52.
2. Поликарпова Ю.С., Боков Н.Т. Исследование сорбции ионов Ni^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} глинами, силикагелями, пористыми стеклами // Сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции «Экология промышленного региона и экологическое образование». Нижний Тагил. 2004. С. 253-258.
3. Поликарпова Ю.С., Марков В.Ф., Боков Н.Т. Определение состава и констант устойчивости тиомочевинных комплексов свинца (II) на поверхности пористого стекла и в растворах // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. Екатеринбург. 2005. № 5 (57). С. 202-204.
4. Поликарпова Ю.С., Марков В.Ф., Боков Н.Т. Адсорбция кобальта, никеля и меди (II) на различных формах пористого стекла // Научные труды VII отчетной конференции молодых ученых ГОУ ВПО УГТУ-УПИ в 3 ч. Екатеринбург. 2005. Ч. 2. С. 302-303.
5. Боков Н.Т., Поликарпова Ю.С. Определение константы скорости и энергии активации реакции ионного обмена на силикагеле Na-формы // Сборник научных работ «Естествознание и гуманизм». Томск. 2005. Том 2. № 1. С. 17-18.
6. Поликарпова Ю.С., Боков Н.Т., Марков В.Ф. Определение термодинамических функций тиомочевинных комплексов Cd (II) на поверхности пористого стекла и в водном растворе калориметрическим методом // Межвузовский сборник научных трудов V Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии». Саратов. 2005. С. 15-16.

7. Поликарпова Ю.С., Боков Н.Т., Марков В.Ф. Термодинамика фазовых переходов при образовании тиомочевинных и сульфидных комплексов свинца (II) на поверхности пористого стекла и в водных растворах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. Барнаул. 2005. Том 2. № 2. С. 13-15.
8. Поликарпова Ю.С., Боков Н.Т. Изучение сорбции ионов Pb^{2+} и Cd^{2+} поверхностью пористого стекла (ПС) // Сборник научных трудов аспирантов и соискателей НТГСПА. Нижний Тагил. 2005. Вып. 7. С. 141-150.
9. Поликарпова Ю.С., Марков В.Ф. Исследование сенсорных свойств пленок PbS и $Cd_xPb_{1-x}S$, осажденных на пористое стекло // Сборник докладов научно-практической конференции «Перспективные химические технологии и материалы для различных отраслей народного хозяйства». Екатеринбург. 2005. С. 72-73.
10. Поликарпова Ю.С., Боков Н.Т., Марков В.Ф. Спектрофотометрическое изучение комплексов кобальта, никеля, меди (II) с цитрат-ионами в водных растворах // Тезисы докладов XV Рос. студ. науч. конф., посвящ. 85-летию Урал. гос. ун-та им. А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. 2005. С. 190-191.
11. Поликарпова Ю.С., Боков Н.Т., Марков В.Ф. Термодинамика образования тиомочевинных комплексов Cd (II) в растворе и на поверхности пористого стекла // Тезисы докладов XV Международной конференции по химической термодинамике в России. Москва. 2005. Т. 2. С. 127.
12. Маскаева Л.Н., Поликарпова Ю.С., Иванов П.Н., Марков В.Ф., Гайгер Т.М. Роль подложки в формировании нанокристаллических пленок твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ // Тезисы докладов V Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования наноматериалов и наносистем. Москва. 2005. С. 235.

Подписано в печать 20.12.05. Формат 60x84 1/16

Бумага для множ. аппаратов. Печать плоская. Усл. печ. л. 1

Уч.-изд. л. 1,5. Тираж 120 экз. Заказ № 81. Бесплатно.

Нижнетагильская государственная социально-педагогическая академия.

Отдел множительной техники. 622031, г. Нижний Тагил, ул. Красногвардейская, 57.